

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

T. Noguchi et al.  
8/1/00  
Q60265  
10f1  
JCS11 U.S. PTO  
09/630407  
08/01/00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 8月 3日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第219996号

出願人

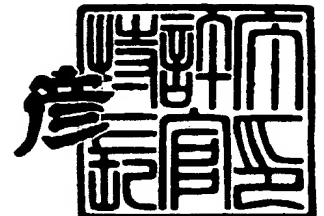
Applicant (s):

住友化学工業株式会社

2000年 6月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特2000-3049415

【書類名】 特許願

【整理番号】 P150554

【提出日】 平成11年 8月 3日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B 33/14  
C08G 61/00

【発明の名称】 高分子蛍光体およびそれを用いた高分子発光素子

【請求項の数】 8

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 土居 秀二

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 北野 真

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 野口 公信

【特許出願人】

    【識別番号】 000002093

    【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

    【代表者】 香西 昭夫

【代理人】

    【識別番号】 100093285

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 久保山 隆

    【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

    【識別番号】 100094477

    【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子蛍光体およびそれを用いた高分子発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が  $10^3 \sim 10^8$  である高分子蛍光体において、下記式 (1) および式 (3) で示される繰り返し単位をそれぞれ 1 種類以上含み、これらの繰り返し単位が以下の条件 (a) ~ (c) を満たすことを特徴とする高分子蛍光体。

(a) 式 (1) および式 (3) で示される繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の 50 モル%以上である。

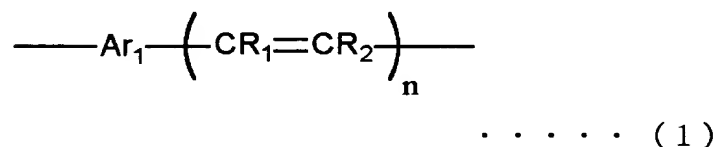
(b) 式 (1) および式 (3) で示される繰り返し単位の合計に対して、式 (3) で示される繰り返し単位が 0.1 モル%以上 9 モル%以下である。

(c) 式 (1) で示される繰り返し単位のみからなるポリマーの吸収端波長を  $\lambda_1$  (nm)、式 (3) で示される繰り返し単位のみからなるポリマーの吸収端波長を  $\lambda_2$  (nm) としたとき、

$$1239/\lambda_1 \geq 1239/\lambda_2 + 0.05$$

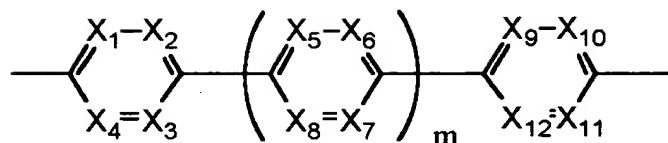
が成り立つ。

【化 1】



〔ここで、 $\text{Ar}_1$  は、下記式 (2) で示される基である。 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 6.0 のアリール基、炭素数 4 ~ 6.0 の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。 $n$  は 0 または 1 である。〕

【化 2】

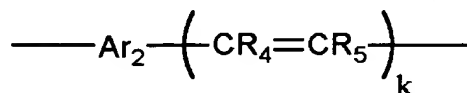


..... (2)

〔ここで、 $X_1 \sim X_{12}$ はそれぞれ独立に、 $C-R_3$ または $N$ であり、 $X_1 \sim X_{12}$ のうち少なくとも1つは $C-R_3$ である。 $R_3$ は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルキルチオ基、炭素数1～60のアルキルシリル基、炭素数1～40のアルキルアミノ基、炭素数6～60のアリール基、炭素数6～60のアリールオキシ基、炭素数7～60のアリールアルキル基、炭素数7～60のアリールアルコキシ基、炭素数8～60のアリールアルケニル基、炭素数8～60のアリールアルキニル基、炭素数6～60のアリールアミノ基、炭素数4～60の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。 $R_3$ のうち少なくとも1つは水素原子以外の基である。 $R_3$ が複数の場合には、それらは同一でも異なってもよい。〕

また、隣接する六員環どうしがそれぞれ互いに飽和炭化水素基で連結されて環を形成していてもよい。 $m$ は0～3の整数である。ここで、 $X_1$ と $X_9$ 、 $X_2$ と $X_{10}$ 、 $X_3$ と $X_{11}$ 、 $X_4$ と $X_{12}$ の4つの組がすべて同時にそれぞれ同一であることはなく、また $X_1$ と $X_{12}$ 、 $X_2$ と $X_{11}$ 、 $X_3$ と $X_{10}$ 、 $X_4$ と $X_9$ の4つの組がすべて同時にそれぞれ同一であることはない。〕

【化3】



..... (3)

〔ここで、 $Ar_2$ は、主鎖部分に含まれる炭素原子数が6～60のアリーレン基、または主鎖部分に含まれる炭素原子数が4～60の2価の複素環化合物基である。 $R_4$ 、 $R_5$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～60のアリール基、炭素数4～60の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。 $k$ は0または1である。〕

【請求項2】

上記式 (2) において  $m = 0$  であることを特徴とする請求項 1 記載の高分子蛍光体。

【請求項 3】

少なくとも一方が透明または半透明である一对の陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有する高分子発光素子において、請求項 1 または 2 記載の高分子蛍光体が、該発光層中に含まれることを特徴とする高分子発光素子。

【請求項 4】

少なくとも一方の電極と発光層との間に該電極に隣接して導電性高分子を含む層を設けたことを特徴とする請求項 3 記載の高分子発光素子。

【請求項 5】

少なくとも一方の電極と発光層との間に該電極に隣接して膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けたことを特徴とする請求項 3 記載の高分子発光素子。

【請求項 6】

陰極と発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送性化合物からなる層を設けたことを特徴とする請求項 3 ～ 5 のいずれかに記載の高分子発光素子。

【請求項 7】

陽極と発光層との間に、該発光層に隣接して正孔輸送性化合物からなる層を設けたことを特徴とする請求項 3 ～ 5 のいずれかに記載の高分子発光素子。

【請求項 8】

陰極と発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送性化合物からなる層、および陽極と発光層との間に、該発光層に隣接して正孔輸送性化合物からなる層を設けたことを特徴とする請求項 3 ～ 5 のいずれかに記載の高分子発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子蛍光体およびそれを用いた高分子発光素子（以下、高分子 LED ということがある）に関する。

【0002】

【従来の技術】

無機蛍光体を発光材料として用いた無機エレクトロルミネッセンス素子（以下、無機EL素子ということがある。）は、例えばバックライトとしての面状光源やフラットパネルディスプレイ等の表示装置に用いられているが、発光させるのに高電圧の交流が必要であった。

【0003】

このような無機EL素子の改良の観点から、有機蛍光体を発光層に用い、これと有機電荷輸送化合物とを積層した二層構造を有する有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子ということがある。）が開示されている（特開昭59-194393号公報）。有機EL素子は、無機EL素子に比べ、低電圧駆動、高輝度に加えて多数の色の発光が容易に得られるという特徴があることから素子構造や有機蛍光色素、有機電荷輸送化合物について多くの試みが報告されている〔ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（Jpn. J. Appl. Phys.）第27巻、L269頁（1988年）〕、〔ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス（J. Appl. Phys.）第65巻、3610頁（1989年）〕。

【0004】

また、蛍光体として主に低分子の有機化合物を用いる有機EL素子とは別に、高分子の蛍光体（以下、高分子蛍光体ということがある）を用いる有機EL素子があり、高分子LEDと呼ばれている。高分子LEDについては、WO9013148号公開明細書、特開平3-244630号公報、アプライド・フィジックス・レターズ（Appl. Phys. Lett.）第58巻、1982頁（1991年）などに記載されている。WO9013148号公開明細書の実施例には、可溶性前駆体を電極上に成膜し、熱処理を行うことにより共役系高分子に変換されたポリ（p-フェニレンビニレン）（以下、PPVということがある。）薄膜が得られることおよびそれを用いた素子が開示されている。

【0005】

さらに、特開平3-244630号公報には、それ自身が溶媒に可溶であり、熱処理が不要であるという特徴を有する共役系高分子からなる高分子蛍光体が記載されている。アプライド・フィジックス・レターズ（Appl. Phys. L

e t t. ) 第 58 巻、1982 頁 (1991 年) にも、溶媒に可溶な高分子蛍光体およびそれを用いて作成した高分子 LED が記載されている。

## 【0006】

高分子蛍光体は、塗布により容易に製膜することができるので、低分子を蒸着して製膜する場合と比較して、発光素子の大面積化や低コスト化に有利であり、高分子であることから膜の機械的強度も優れていると考えられる。

## 【0007】

従来、これら高分子 LED に用いられる高分子蛍光体としては、上記ポリ (p-フェニレンビニレン) 以外にも、ポリフルオレン (ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス (Jpn. J. Appl. Phys. ) 第 30 巻、L1941 頁 (1991 年) )、ポリパラフェニレン誘導体 (アドバンスト・マテリアルズ (Adv. Mater. ) 第 4 巻、36 頁 (1992 年) ) などが報告されている。

## 【0008】

また、特開平 5-202355 号公報には、2 種類以上のアリーレンビニレン繰返し単位からなる共重合体からなる高分子蛍光体が記載されており、アリーレン基の例としてビフェニレン基やターフェニレン基が例示されている。

また、特開平 11-97175 号公報には、2 つ以上のアリール基または芳香族ヘテロ環基で置換されたアリーレン基または芳香族ヘテロ環基からなるポリアリーレンビニレンが記載されており、アリーレン基の例としてビフェニレン基やターフェニレン基も例示されている。さらに、特開平 11-140168 号公報には、ポリ (置換ビフェニレンビニレン) とその製造方法が記載されている。

また、特表平 11-502248 号公報には、オリゴ p-フェニレン単位を含むポリマーとその製造方法が記載されている。次に、特開平 10-36487 号公報には、フルオレンビニレンとアリーレンビニレンの交互共重合体が記載されている。

## 【0009】

このように高分子 LED に用いる高分子蛍光体として、様々なポリアリーレンビニレンやその共重合体が開示されているが、さらに強い蛍光を示し得る高分子



蛍光体が求められていた。

【0 0 1 0】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、強い蛍光を有する高分子蛍光体と、該高分子蛍光体を用いて、低電圧、高効率で駆動できる高性能の高分子LEDを提供することにある。

【0 0 1 1】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、このような事情をみて鋭意検討した結果、2～5個の六員環芳香環が連結してなる繰り返し単位を特定の割合で含む高分子蛍光体が、強い蛍光を有しており、該高分子蛍光体を用いることにより、低電圧、高効率で駆動できる高性能の高分子LEDが得られることを見出し、本発明に至った。

【0 0 1 2】

すなわち本発明は、〔1〕固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ である高分子蛍光体において、下記式（1）および式（3）で示される繰り返し単位をそれぞれ1種類以上含み、これらの繰り返し単位が以下の条件（a）～（c）を満たす高分子蛍光体に関する。

（a）式（1）および式（3）で示される繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の50モル%以上である。

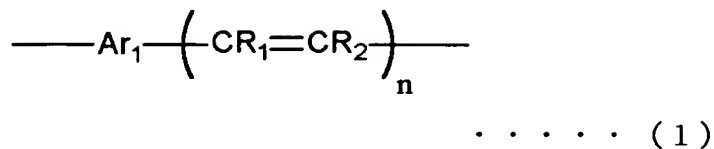
（b）式（1）および式（3）で示される繰り返し単位の合計に対して、式（3）で示される繰り返し単位が0.1モル%以上9モル%以下である。

（c）式（1）で示される繰り返し単位のみからなるポリマーの吸収端波長を $\lambda_1$ （nm）、式（3）で示される繰り返し単位のみからなるポリマーの吸収端波長を $\lambda_2$ （nm）としたとき、

$$1239/\lambda_1 \geq 1239/\lambda_2 + 0.05$$

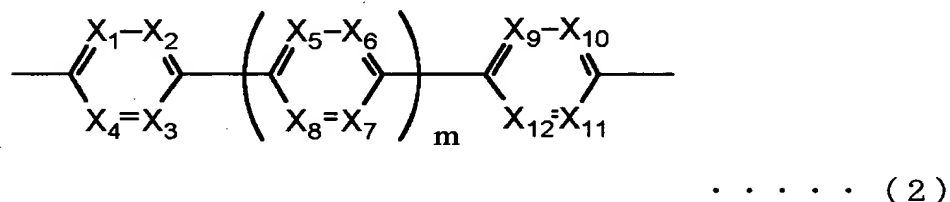
が成り立つ。

【化 4】



〔ここで、 $\text{Ar}_1$ は、下記式(2)で示される基である。 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~60のアリール基、炭素数4~60の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。 $n$ は0または1である。〕

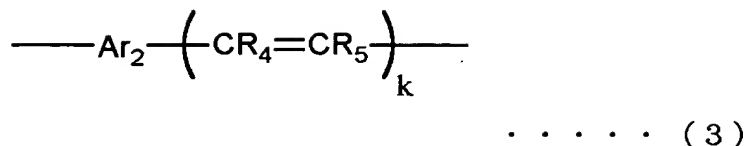
【化 5】



〔ここで、 $\text{X}_1\sim\text{X}_{12}$ はそれぞれ独立に、 $\text{C-R}_3$ または $\text{N}$ であり、 $\text{X}_1\sim\text{X}_{12}$ のうち少なくとも1つは $\text{C-R}_3$ である。 $\text{R}_3$ は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアルキルチオ基、炭素数1~60のアルキルシリル基、炭素数1~40のアルキルアミノ基、炭素数6~60のアリール基、炭素数6~60のアリールオキシ基、炭素数7~60のアリールアルキル基、炭素数7~60のアリールアルコキシ基、炭素数8~60のアリールアルケニル基、炭素数8~60のアリールアルキニル基、炭素数6~60のアリールアミノ基、炭素数4~60の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。 $\text{R}_3$ のうち少なくとも1つは水素原子以外の基である。 $\text{R}_3$ が複数の場合には、それらは同一でも異なってもよい。〕

また、隣接する六員環どうしがそれぞれ互いに飽和炭化水素基で連結されて環を形成していてもよい。 $m$ は0~3の整数である。ここで、 $\text{X}_1$ と $\text{X}_9$ 、 $\text{X}_2$ と $\text{X}_{10}$ 、 $\text{X}_3$ と $\text{X}_{11}$ 、 $\text{X}_4$ と $\text{X}_{12}$ の4つの組がすべて同時にそれぞれ同一であることはなく、また $\text{X}_1$ と $\text{X}_{12}$ 、 $\text{X}_2$ と $\text{X}_{11}$ 、 $\text{X}_3$ と $\text{X}_{10}$ 、 $\text{X}_4$ と $\text{X}_9$ の4つの組がすべて同時にそれぞれ同一であることはない。〕

【化 6】



〔ここで、 $\text{Ar}_2$ は、主鎖部分に含まれる炭素原子数が 6 ～ 6 0 のアリーレン基、または主鎖部分に含まれる炭素原子数が 4 ～ 6 0 の 2 価の複素環化合物基である。 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ～ 2 0 のアルキル基、炭素数 6 ～ 6 0 のアリール基、炭素数 4 ～ 6 0 の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。 $k$ は 0 または 1 である。〕

また、本発明は、〔2〕少なくとも一方が透明または半透明である一对の陽極および陰極からなる電極間に、発光層を有する高分子発光素子において、上記高分子蛍光体が、該発光層中に含まれる高分子発光素子に係るものである。

【0 0 1 3】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の高分子蛍光体およびそれを用いた高分子 LED について詳細に説明する。

本発明の高分子蛍光体は、固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が  $10^3 \sim 10^8$  であり、前記式 (1) および式 (3) で示される繰り返し単位をそれぞれ 1 種類以上含み、かつ以下の条件 (a) ～ (c) を満たすように繰り返し単位が選択されている高分子蛍光体である。

(a) 式 (1) および式 (3) で示される繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の 5 0 モル%以上である。

(b) 式 (1) および式 (3) で示される繰り返し単位の合計に対して、式 (3) で示される繰り返し単位が 0. 1 モル%以上 9 モル%以下である。

(c) 式 (1) で示される繰り返し単位のみからなるポリマーの吸収端波長を  $\lambda_1$  (nm)、式 (3) で示される繰り返し単位のみからなるポリマーの吸収端波長を  $\lambda_2$  (nm) としたとき、

$$1239/\lambda_1 \geq 1239/\lambda_2 + 0.05$$

が成り立つ。

なお、 $1239/\lambda$  は、波長  $\lambda$  (nm) の光のエネルギー (eV) を表す。したがって、吸収端波長が  $\lambda$  (nm) のポリマーの吸収端波長エネルギー (バンドギャップ) は、ほぼ  $1239/\lambda$  (eV) に相当すると考えられる。

繰り返し単位の構造にもよるが、上記 (a) ~ (c) に加えて下記 (a') ~ (c') のいずれか 1 つ以上が成り立つことが好ましく、3 つとも成り立つことがより好ましい。

(a') 式 (1) および式 (3) で示される繰り返し単位の合計が全繰り返し単位の 70 モル% 以上である。

(b') 式 (1) および式 (3) で示される繰り返し単位の合計に対して、式 (3) で示される繰り返し単位が 0.2 モル% 以上 8 モル% 以下である。

(c')  $1239/\lambda_1 \geq 1239/\lambda_2 + 0.07$

が成り立つ。

【0014】

上記式 (1) における  $Ar_1$  は上記式 (2) で示される基であり、2 ~ 5 個の六員環芳香環が互いに連結してなる二価の基である。ここで、 $X_1 \sim X_{12}$  はそれぞれ独立に、 $C-R_3$  または  $N$  であり、 $X_1 \sim X_{12}$  のうち少なくとも 1 つは  $C-R_3$  である。 $R_3$  は、水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアルキルチオ基、炭素数 1 ~ 60 のアルキルシリル基、炭素数 1 ~ 40 のアルキルアミノ基、炭素数 6 ~ 60 のアリアル基、炭素数 6 ~ 60 のアリアルオキシ基、炭素数 7 ~ 60 のアリアルアルキル基、炭素数 7 ~ 60 のアリアルアルコキシ基、炭素数 8 ~ 60 のアリアルアルケニル基、炭素数 8 ~ 60 のアリアルアルキニル基、炭素数 6 ~ 60 のアリアルアミノ基、炭素数 4 ~ 60 の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。 $R_3$  のうち少なくとも 1 つは水素原子以外の基である。 $R_3$  が複数の場合には、それらは同一でも異なってもよい。

また、隣接する六員環どうしがそれぞれ互いに飽和炭化水素基で連結されて環を形成していてもよい。 $m$  は 0 ~ 3 の整数である。ここで、 $X_1$  と  $X_9$ 、 $X_2$  と  $X_{10}$ 、 $X_3$  と  $X_{11}$ 、 $X_4$  と  $X_{12}$  の 4 つの組がすべて同時にそれぞれ同一であることはなく、また  $X_1$  と  $X_{12}$ 、 $X_2$  と  $X_{11}$ 、 $X_3$  と  $X_{10}$ 、 $X_4$  と  $X_9$  の 4 つの組がすべて同

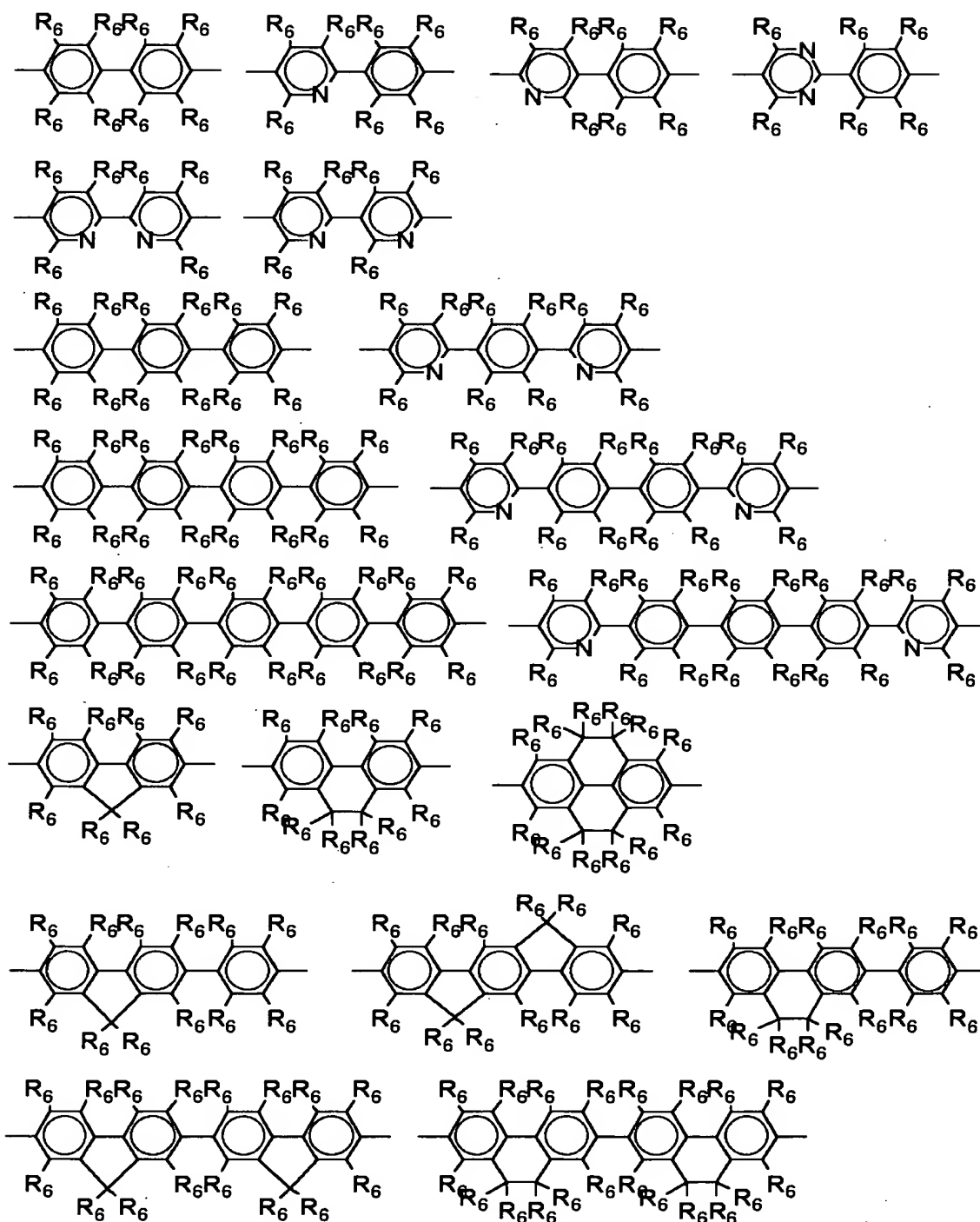
時にそれぞれ同一であることはない。

【0015】

$Ar_1$ としては、高分子蛍光体の蛍光特性を損なわないように選択すればよく、具体例としては、下記化7の基のなかで、上記式(2)における $X_1$ と $X_9$ 、 $X_2$ と $X_{10}$ 、 $X_3$ と $X_{11}$ 、 $X_4$ と $X_{12}$ の4つの組の関係および $X_1$ と $X_{12}$ 、 $X_2$ と $X_{11}$ 、 $X_3$ と $X_{10}$ 、 $X_4$ と $X_9$ の4つの組の関係を満たした基が挙げられる。ここに、化7の $R_6$ は、上記式(2)における $R_3$ に対応し、少なくとも1つは水素原子以外の基である。

【0016】

【化7】



ここで、 $R_6$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルキルチオ基、炭素数1～60のアルキルシリル基、炭素数1～40のアルキルアミノ基、炭素数6～6

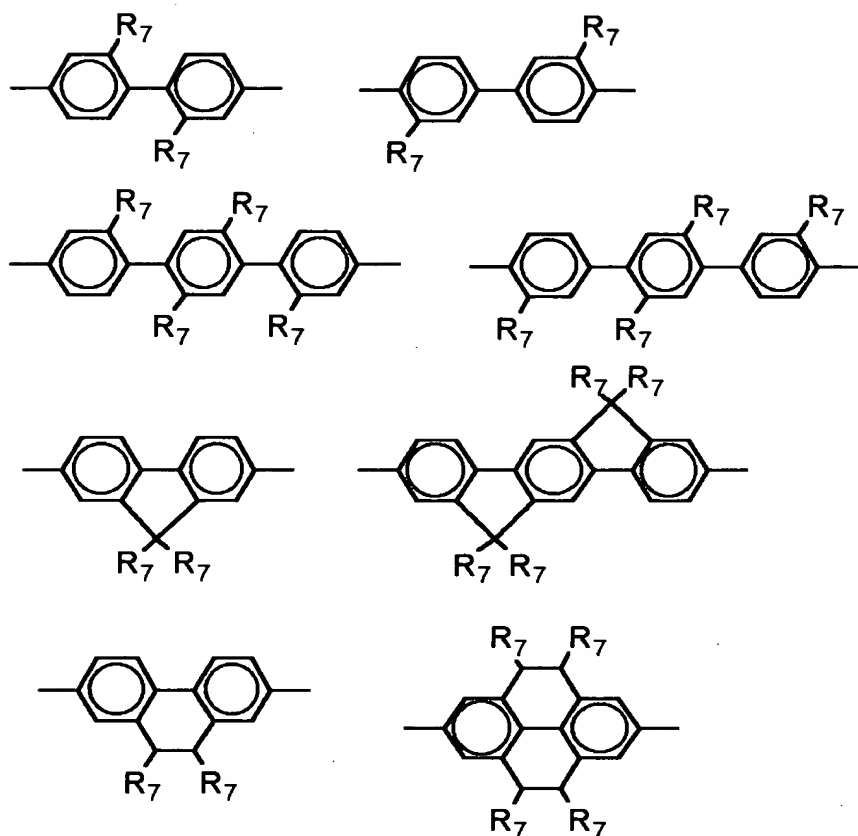
0のアリール基、炭素数6～60のアリールオキシ基、炭素数7～60のアリールアルキル基、炭素数7～60のアリールアルコキシ基、炭素数8～60のアリールアルケニル基、炭素数8～60のアリールアルキニル基、炭素数6～60のアリールアミノ基、炭素数4～60の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。上記の例において、1つの構造式中に複数の $R_6$ を有しているが、それらは同一であってもよいし、異なる基であってもよく、それぞれ独立に選択される。

## 【0017】

$Ar_1$ の水素原子以外の基の置換態様に関しては、例えば、下記化8のものが挙げられる。化8において、 $R_7$ は、それぞれ独立に、 $R_6$ について例示された基のうち水素原子ではない基を示す。

【0018】

【化8】



【0019】

$Ar_1$ のうち $m=0$ または1のものが好ましく $m=0$ のものがさらに好ましい。  $m=0$ のもののなかでは、置換ビフェニレン基、置換フルオレン基、置換9,10-ジヒドロフェナントレン基、置換ピリミジンジイルフェニレン基がさらに好ましい。また、 $m=1$ のもののなかでは、置換ターフェニレン基がさらに好ましい。これらのなかで、置換ビフェニレン基、置換フルオレン基が特に好ましい。

【0020】

上記式(3)における $Ar_2$ は、主鎖部分に含まれる炭素原子数が6個以上60個以下からなるアリーレン基、または主鎖部分に含まれる炭素原子数が4個以上60個以下からなる2価の複素環化合物基である。

$Ar_2$ が複数の置換基を有する場合、それらは同一であってもよいし、それぞ



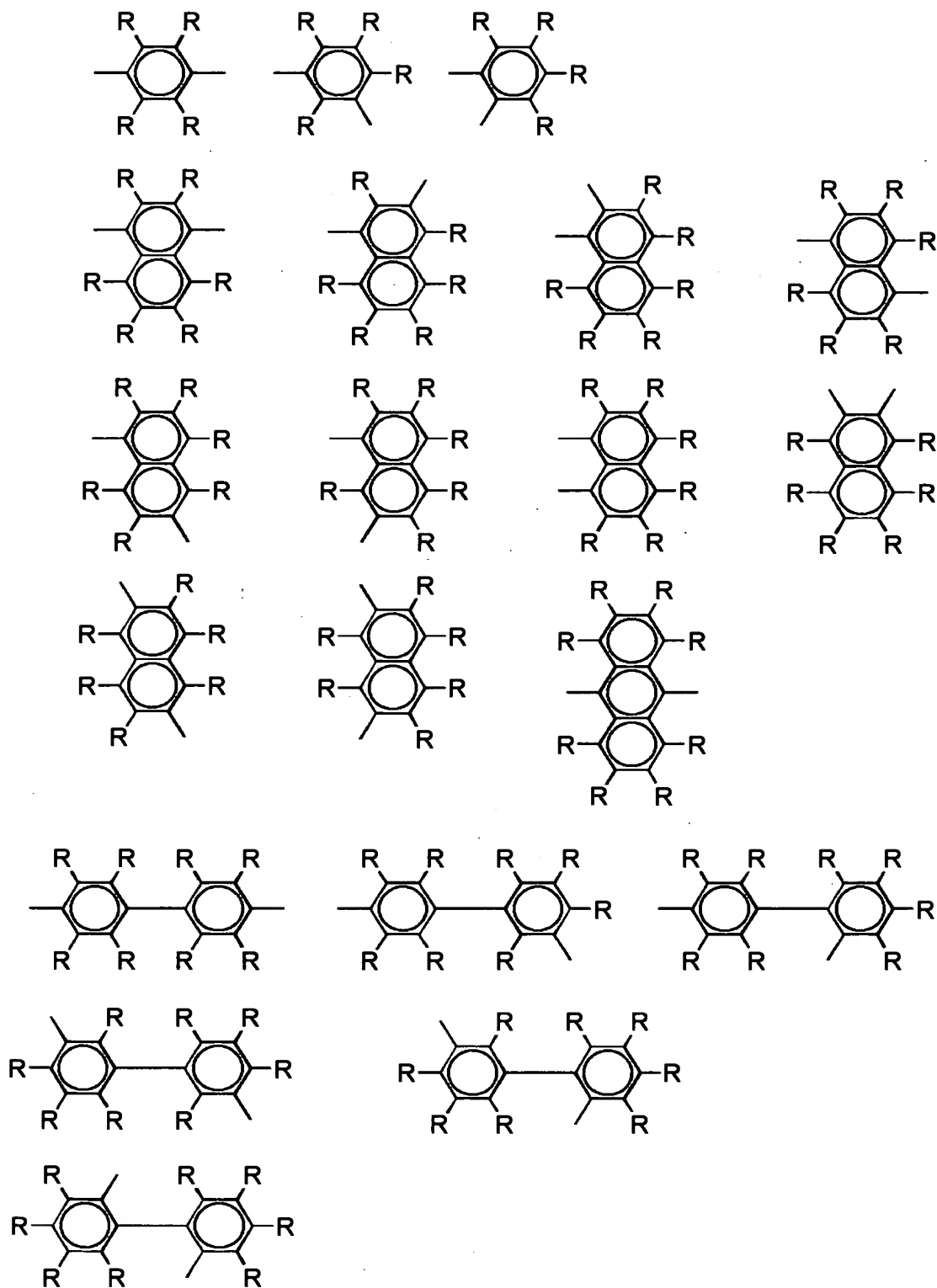
れ異なっている。溶媒への溶解性を高めるためには、水素原子でない置換基を少なくとも 1 つ有していることが好ましく、また置換基を含めた繰り返し単位の形状の対称性が少ないことが好ましい。

【 0 0 2 1 】

A r<sub>2</sub>としては、高分子蛍光体の蛍光特性を損なわないように選択すればよく、具体的な例としては下記化 9、化 1 0、化 1 1、化 1 2 に例示された二価の基が挙げられる。

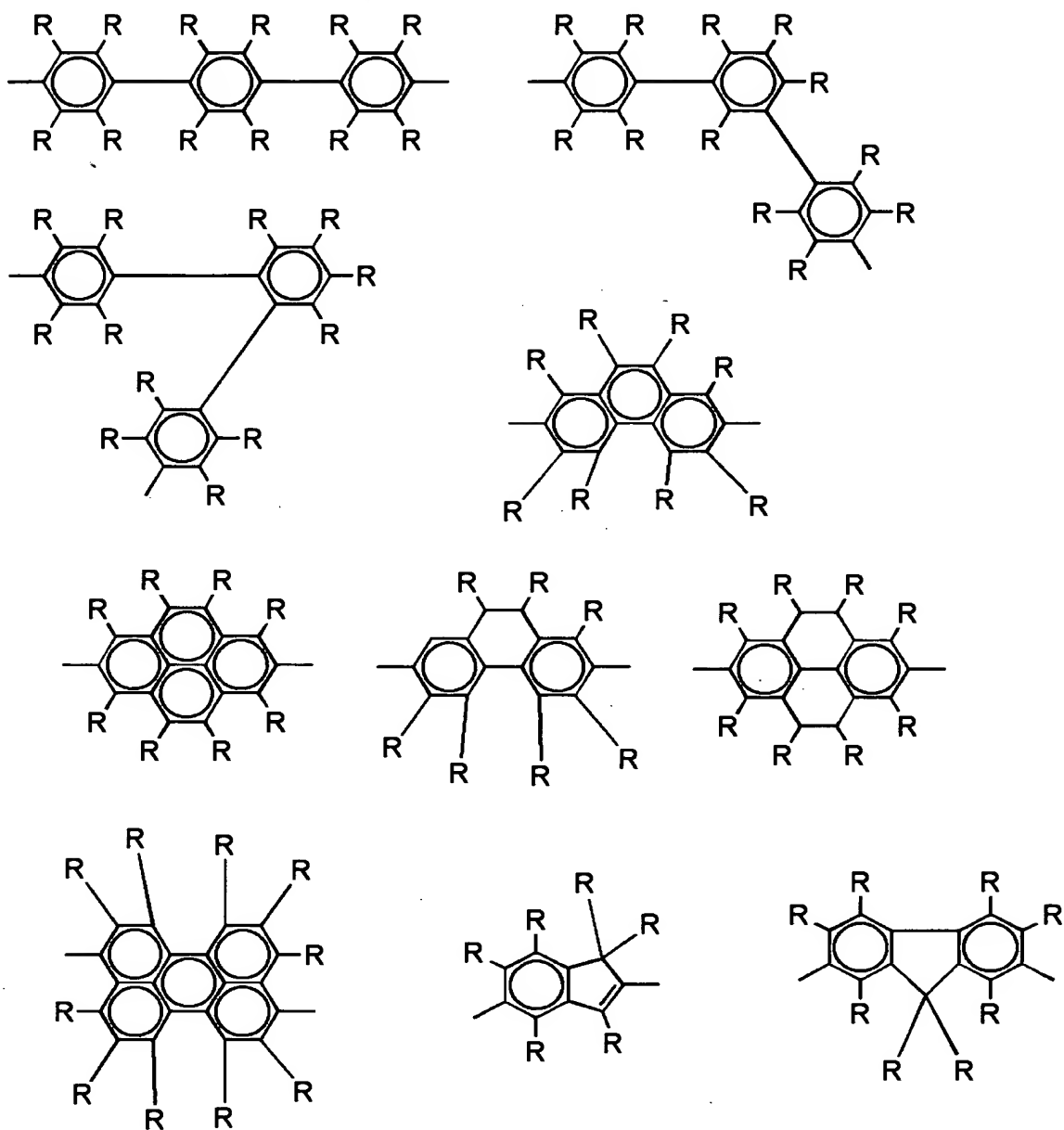
【0022】

【化9】



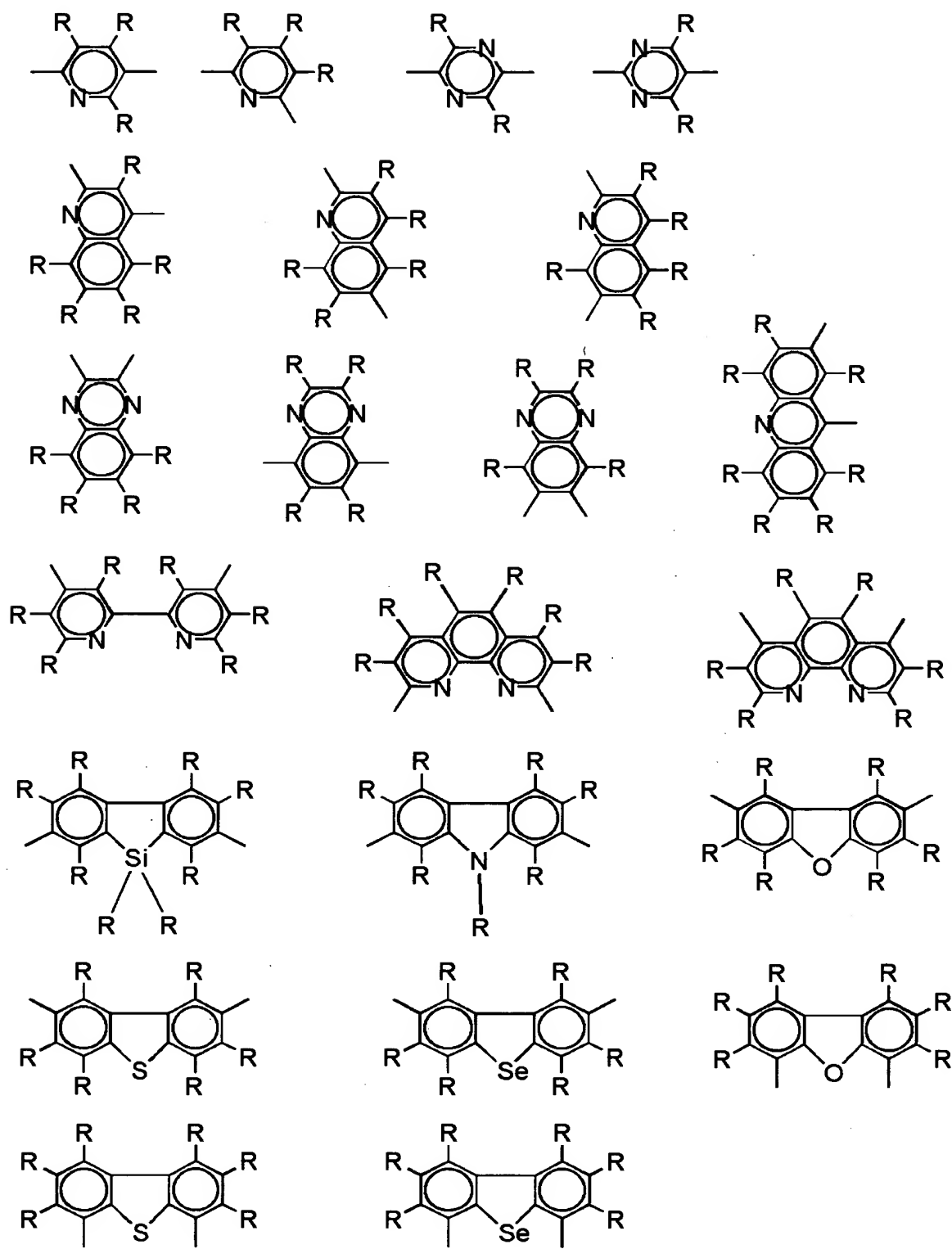
【0023】

【化10】



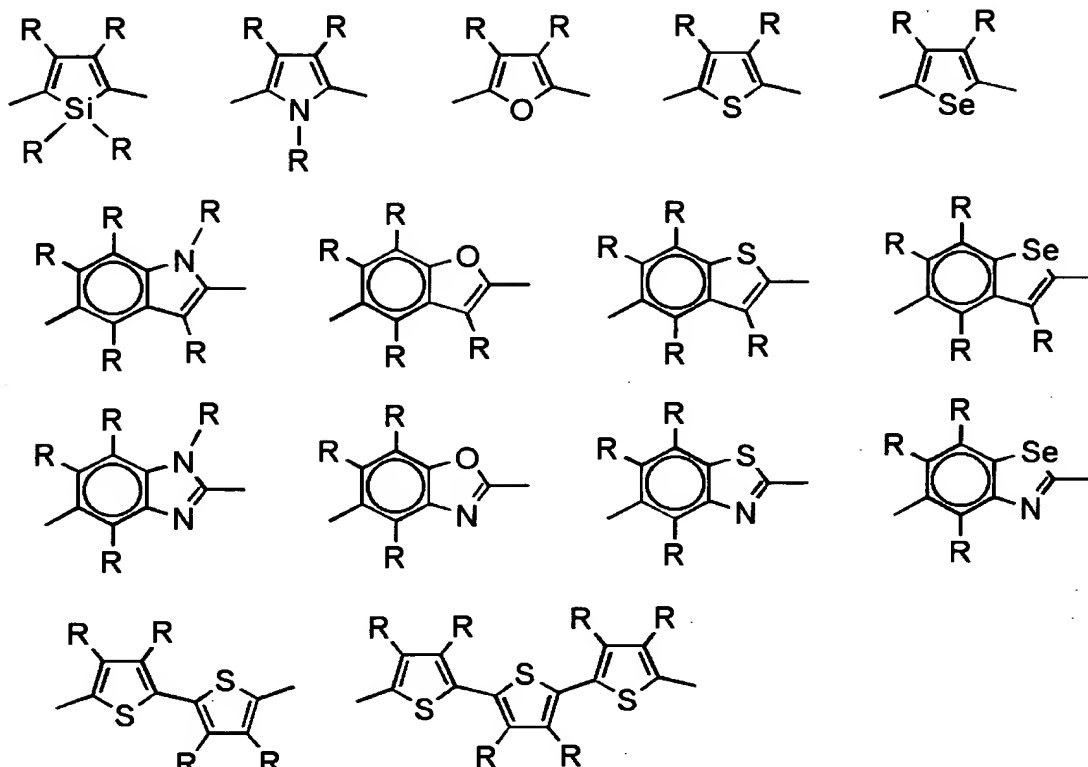
[0024]

【化 11】



【0025】

【化12】



【0026】

ここで、Rは、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のアルキルチオ基、炭素数1～60のアルキルシリル基、炭素数1～40のアルキルアミノ基、炭素数6～60のアリール基、炭素数6～60のアリールオキシ基、炭素数7～60のアリールアルキル基、炭素数7～60のアリールアルコキシ基、炭素数8～60のアリールアルケニル基、炭素数8～60のアリールアルキニル基、炭素数6～60のアリールアミノ基、炭素数4～60の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。上記の例において、1つの構造式中に複数のRを有しているが、それらは同一であってもよいし、異なる基であってもよく、それぞれ独立に選択される。Ar<sub>2</sub>が複数の置換基を有する場合、それらは同一であってもよいし、それぞれ異なってもよい。溶媒への溶解性を高めるためには、水素原子でない置換基を少なくとも1つ有していることが好ましく、また置換基を含め

た繰り返し単位の形状の対称性が少ないことが好ましい。

【0027】

R、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>が、水素原子またはシアノ基以外の置換基である場合について述べると、炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基が好ましい。

【0028】

炭素数1～20のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ラウリルオキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基が好ましい。

【0029】

炭素数1～20のアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ラウリルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、デシルチオ基が好ましい。

【0030】

炭素数1～60のアルキルシリル基としては、メチルシリル基、エチルシリル基、プロピルシリル基、ブチルシリル基、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、ヘプチルシリル基、オクチルシリル基、ノニルシリル基、デシルシリル基、ラウリルシリル基、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、ブチルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基などが挙げられ、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、オクチルシリル基、デシルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチル

ジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基が好ましい。

【0031】

炭素数 1 ~ 40 のアルキルアミノ基としては、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、ラウリルアミノ基などが挙げられ、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、オクチルアミノ基、デシルアミノ基が好ましい。

【0032】

炭素数 6 ~ 60 のアリール基としては、フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニル基 ( $C_1 \sim C_{12}$  は、炭素数 1 ~ 12 であることを示す。以下も同様である。)、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニル基が好ましい。

【0033】

炭素数 6 ~ 60 のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェノキシ基が好ましい。

【0034】

炭素数 6 ~ 60 のアリールアルキル基としては、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基が好ましい。

【0035】

炭素数 6 ~ 60 のアリールアルコキシ基としては、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシ

シ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基が好ましい。

【0036】

炭素数6～60のアリールアミノ基としては、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルアミノ基、ジ( $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル)アミノ基、ジ( $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルアミノ基、ジ( $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基が好ましい。

【0037】

炭素数4～60の複素環化合物基としては、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基などが例示され、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基が好ましい。

【0038】

$R$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ の例のうち、アルキル鎖を含む置換基においては、それらは直鎖、分岐または環状のいずれかまたはそれらの組み合わせであってもよく、直鎖でない場合、例えば、イソアミル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、シクロヘキシル基、4- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシクロヘキシル基などが例示される。高分子蛍光体の溶媒への溶解性を高めるためには、 $Ar_1$ または $Ar_2$ の置換基のうちの1つ以上に環状または分岐のアルキル鎖が含まれることが好ましい。

【0039】

上記式(1)において、 $n$ は0または1であり、上記式(3)において、 $k$ は0または1である。上記式(1)における $R_1$ 、 $R_2$ および上記式(3)における $R_4$ 、 $R_5$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～60のアリール基、炭素数4～60の複素環化合物基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ が、水素原子またはシアノ基以外の置換基である場合について述べると、炭素数1～20のアルキル基として



は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられ、メチル基、エチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が好ましい。

炭素数 6～60 のアリール基としては、フェニル基、 $C_1\sim C_{12}$  アルコキシフェニル基、 $C_1\sim C_{12}$  アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示され、フェニル基、 $C_1\sim C_{12}$  アルキルフェニル基が好ましい。

炭素数 4～60 の複素環化合物基としては、チエニル基、 $C_1\sim C_{12}$  アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $C_1\sim C_{12}$  アルキルピリジル基などが例示され、チエニル基、 $C_1\sim C_{12}$  アルキルチエニル基、ピリジル基、 $C_1\sim C_{12}$  アルキルピリジル基が好ましい。

#### 【0040】

また、高分子蛍光体の末端基は、特に限定されないが、重合活性基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるので、安定な基で保護されていることが好ましい。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものがより好ましく、例えば、ビニレン基を介してアリール基または複素環化合物基と結合している構造が例示される。具体的には、特開平 9-45478 号公報の化 10 に記載の置換基等が例示される。

#### 【0041】

該高分子蛍光体の合成法としては、主鎖にビニレン基を有する場合には、例えば特開平 5-202355 号公報に記載の方法が挙げられる。すなわち、ジアルデヒド化合物とジホスホニウム塩化合物との Wittig 反応による重合、ハロゲン化メチル基を 2 つ有する化合物の脱ハロゲン化水素法による重縮合、スルホニウム塩基を 2 つ有する化合物のスルホニウム塩分解法による重縮合、ジアルデヒド化合物とジアセトニトリル化合物との Knoevenagel 反応による重合、ジビニル化合物とジハロゲン化合物との Heck 反応などの方法が例示される。

#### 【0042】

また、主鎖にビニレン基を有しない場合には、例えば該当するモノマーから S

uzuki カップリングにより重合する方法、ゼロ価ニッケル錯体を用いて重合する方法、Grignard 反応により重合する方法、 $\text{FeCl}_3$ 等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法、あるいは適当な脱離基を有する中間体高分子の分解による方法などが例示される。

【0043】

なお、該高分子蛍光体は、蛍光特性や電荷輸送特性を損なわない範囲で、式(1)または基(3)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。また、式(1)または基(3)で示される繰り返し単位や他の繰り返し単位が、エーテル基、エステル基、アミド基、イミド基などを有する非共役の単位で連結されていてもよいし、繰り返し単位にそれらの非共役部分が含まれていてもよい。

また、該高分子蛍光体は、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。蛍光の量子収率の高い高分子蛍光体を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帯びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。主鎖に枝分かれがあり、末端部が3つ以上ある場合も含まれる。

【0044】

また、薄膜からの発光を利用するので該高分子蛍光体は、固体状態で蛍光を有するものが好適に用いられる。

該高分子蛍光体に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、デカリン、*n*-ブチルベンゼンなどが例示される。高分子蛍光体の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。

【0045】

該高分子蛍光体は、数平均分子量がポリスチレン換算で $10^3 \sim 10^8$ であり、溶解性および成膜性の観点からは、 $5 \times 10^3 \sim 10^6$ が好ましく、 $10^4 \sim 10^6$ が特に好ましい。また、重量平均分子量と数平均分子量の比は、1~40であることが好ましく、2~20であることが特に好ましい。それらの重合度は、繰り

返し構造やその割合によっても変わる。成膜性の点から一般には、繰り返し構造の合計数が、好ましくは20～10000、さらに好ましくは30～10000、特に好ましくは50～5000である。

【0046】

これらの高分子蛍光体を高分子LEDの発光材料として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、重合前のモノマーを蒸留、昇華精製、再結晶等の方法で精製したのちに重合することが好ましく、また合成後、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の純化处理をすることが好ましい。

【0047】

次に、本発明の高分子LEDについて説明する。本発明の高分子LEDの構造としては、少なくとも一方が透明または半透明である一対の陽極および陰極からなる電極間に発光層を有する高分子LEDにおいて、本発明の高分子蛍光体が該発光層中に含まれることが必要である。

また、本発明の高分子LEDとしては、陰極と発光層との間に電子輸送層を設けた高分子LED、陽極と発光層との間に正孔輸送層を設けた高分子LED、陰極と発光層との間に電子輸送層を設け、かつ陽極と発光層との間に正孔輸送層を設けた高分子LED等が挙げられる。

例えば、具体的には、以下のa)～d)の構造が例示される。

- a) 陽極／発光層／陰極
- b) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極
- c) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極
- d) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(ここで、／は各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。)

ここで、発光層とは、発光する機能を有する層であり、正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層であり、電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層である。なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。

発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上用いてもよい。

また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷注入

層（正孔注入層、電子注入層）と一般に呼ばれることがある。

さらに電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層または膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファ層を挿入してもよい。

積層する層の順番や数、および各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して適宜用いることができる。

本発明において、電荷注入層（電子注入層、正孔注入層）を設けた高分子 LED としては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた高分子 LED、陽極に隣接して電荷注入層を設けた高分子 LED が挙げられる。

例えば、具体的には、以下の e) ～ p) の構造が挙げられる。

- e) 陽極／電荷注入層／発光層／陰極
- f) 陽極／発光層／電荷注入層／陰極
- g) 陽極／電荷注入層／発光層／電荷注入層／陰極
- h) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／陰極
- i) 陽極／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- j) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- k) 陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／陰極
- l) 陽極／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- m) 陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- n) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- o) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷輸送層／陰極
- p) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

電荷注入層の具体的な例としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが例示される。

上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度

は、 $10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上 $10^3 \text{ S/cm}$ 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 $10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上 $10^2$ 以下がより好ましく、 $10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上 $10^1$ 以下がさらに好ましい。

通常は該導電性高分子の電気伝導度を $10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上 $10^3 \text{ S/cm}$ 以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドーブする。

ドーブするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。

電荷注入層の膜厚としては、例えば $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ であり、 $2 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ が好ましい。

電荷注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体などの導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニンなど）、カーボンなどが例示される。

膜厚 $2 \text{ nm}$ 以下の絶縁層は電荷注入を容易にする機能を有するものである。上記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げられる。膜厚 $2 \text{ nm}$ 以下の絶縁層を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して膜厚 $2 \text{ nm}$ 以下の絶縁層を設けた高分子LED、陽極に隣接して膜厚 $2 \text{ nm}$ 以下の絶縁層を設けた高分子LEDが挙げられる。

具体的には、例えば、以下のq)～v)の構造が挙げられる。

- q) 陽極／膜厚 $2 \text{ nm}$ 以下の絶縁層／発光層／陰極
- r) 陽極／発光層／膜厚 $2 \text{ nm}$ 以下の絶縁層／陰極
- s) 陽極／膜厚 $2 \text{ nm}$ 以下の絶縁層／発光層／膜厚 $2 \text{ nm}$ 以下の絶縁層／陰極
- t) 陽極／膜厚 $2 \text{ nm}$ 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／陰極
- u) 陽極／正孔輸送層／発光層／膜厚 $2 \text{ nm}$ 以下の絶縁層／陰極
- v) 陽極／膜厚 $2 \text{ nm}$ 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／膜厚 $2 \text{ nm}$ 以下の絶

縁層／陰極

- w) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／陰極
- x) 陽極／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- y) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- z) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- a a) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- a b) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極

【0048】

高分子LED作成の際に、これらの有機溶媒可溶性の高分子蛍光体を用いることにより、溶液から成膜する場合、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけでよく、また電荷輸送材料や発光材料を混合した場合においても同様な手法が適用でき、製造上非常に有利である。溶液からの成膜方法としては、スピコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0049】

発光層の膜厚としては、用いる高分子蛍光体によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、例えば 1 nm から 1  $\mu$  m であり、好ましくは 2 nm ～ 500 nm であり、さらに好ましくは 5 nm ～ 200 nm である。

【0050】

発光層に例えば該高分子蛍光体以外の発光材料を混合使用してもよい。

該発光材料としては、公知のものが使用できる。低分子化合物では、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチン系、キサントゲン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフ

フェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルブタジエンもしくはその誘導体などを用いることができる。

【0051】

具体的には、例えば特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

【0052】

本発明の高分子LEDが正孔輸送層を有する場合、使用される正孔輸送材料としては、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体が例示される。

【0053】

具体的には、該正孔輸送材料として、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0054】

これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送材料として、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体等の高分子正孔輸送材料が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体である。低分子の正孔輸送材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

【0055】

ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体は、例えばビニルモノマーからカチオン重合またはラジカル重合によって得られる。

【0056】

ポリシランもしくはその誘導体としては、ケミカル・レビュー (Chem. Rev.) 第89巻、1359頁 (1989年)、英国特許GB2300196号公開明細書に記載の化合物等が例示される。合成方法もこれらに記載の方法を用いることができるが、特にキッピング法が好適に用いられる。

【0057】

ポリシロキサンもしくはその誘導体は、シロキサン骨格構造には正孔輸送性がほとんどないので、側鎖または主鎖に上記低分子正孔輸送材料の構造を有するものが好適に用いられる。特に正孔輸送性の芳香族アミンを側鎖または主鎖に有するものが例示される。

【0058】

正孔輸送層の成膜の方法に制限はないが、低分子正孔輸送材料では、高分子バインダーとの混合溶液からの成膜による方法が例示される。また、高分子正孔輸送材料では、溶液からの成膜による方法が例示される。

【0059】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送材料を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0060】

溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。



## 【0061】

混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。

## 【0062】

正孔輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1  $\mu$  mであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

## 【0063】

本発明において、高分子LEDが電子輸送層を有する場合、使用される電子輸送材料としては公知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、ナフトキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体等が例示される。

## 【0064】

具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

## 【0065】

これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはそ

の誘導体の金属錯体が好ましく、2-(4-ビフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノ、トリス(8-キノリノール)アルミニウムがさらに好ましい。

【0066】

電子輸送層の成膜法としては、低分子電子輸送材料では、粉末からの真空蒸着法、または溶液もしくは溶融状態からの成膜による方法が、高分子電子輸送材料では溶液または溶融状態からの成膜による方法がそれぞれ例示される。溶液または溶融状態からの成膜時には、高分子バインダーを併用してもよい。

【0067】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、電子輸送材料および／または高分子バインダーを溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0068】

溶液または溶融状態からの成膜方法としては、スピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0069】

混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また、可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリ(2, 5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、またはポリシロキサンなど

が例示される。

【0070】

電子輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1  $\mu$  mであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

【0071】

本発明の高分子LEDを形成する基板は、電極を形成し、発光層を塗布することができるものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板などが例示される。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明または半透明であることが好ましい。

【0072】

本発明において、陽極側が透明または半透明であることが好ましいが、該陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、インジウム・スズ・オキサイド (ITO)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ ) 等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜 (NE SA など) や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、ZnO、 $\text{SnO}_2$  が好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

【0073】

本発明の高分子LEDで用いる陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、アルミニウム、インジウム、マグネシウム、カルシウム、リチウム、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金、インジウム－銀合金、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－マグネシウム合金、リチウム－インジウム合金、カルシウム－アルミニウ

ム合金、グラファイトまたはグラファイト層間化合物等が用いられる。

【0074】

陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。

陰極作製後、該高分子LEDを保護する保護層を装着していてもよい。該高分子LEDを長期安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層および／または保護カバーを装着することが好ましい。

【0075】

該保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水率処理を施したプラスチック板などを用いることができ、該カバーを熱効果樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。スペーサーを用いて空間を維持すれば、素子が傷つくのを防ぐことが容易である。該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入すれば、陰極の酸化を防止することができ、さらに酸化バリウム等の乾燥剤を該空間内に設置することにより製造工程で吸着した水分が素子にダメージを与えるのを抑制することが容易となる。これらのうち、いずれか1つ以上の方策をとることが好ましい。

【0076】

本発明の高分子LEDを用いて面状の素子を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るためには、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極または陰極のいずれか一方、または両方の電極をパターン状に形成する方法が挙げられる。更に、ドットマトリックス素子とするためには、陽極と陰極をともにストライプ状に形成して直交するように配置する方法、片方の電極をTFTで選択駆動できるようにする方法が挙げられる。複数の種類の発光色の異なる高分子蛍光体を塗り分けることにより、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。

【0077】

【実施例】

以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

ここで、数平均分子量については、クロロホルムを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によりポリスチレン換算の数平均分子量を求めた。

【0078】

#### 実施例 1

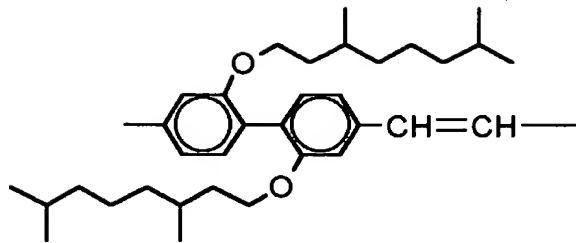
##### <高分子蛍光体 1 の合成>

4, 4'-ビスクロロメチル-2, 2'-ビス(3, 7-ジメチルオクチルオキシ)-1, 1'-ビフェニレン 0.98 g と 2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-p-キシレンジクロリド 0.012 g と (モル比 98:2) を乾燥 1, 4-ジオキサン 200 g に溶解し、30 分間窒素でバブリングし脱気した後、反応溶液を 95℃ まで昇温した。この溶液に、t-ブトキシカリウム 0.55 g / 乾燥 1, 4-ジオキサン 15 g の溶液を 5 分で滴下した。さらにこの溶液を 97℃ に昇温した後、t-ブトキシカリウム 0.42 g / 乾燥 1, 4-ジオキサン 12 g の溶液を滴下した。そのまま 98℃ で 2 時間反応させた。反応後、50℃ に冷却し、酢酸 / 1, 4-ジオキサンの混合液を加えて中和した。室温に放冷後、この反応液を攪拌したイオン交換水中に注ぎこんだ。次に析出した沈殿をろ別し、メタノールで洗浄した。これを減圧乾燥して重合体を得た。

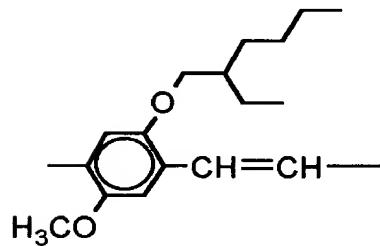
次に、これをテトラヒドロフランに溶解し、これをメタノール中にそそぎ込み、再沈精製した。この沈殿をエタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、高分子蛍光体 1 を 0.01 g 得た。

該高分子蛍光体 1 のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $3.2 \times 10^4$ 、重量平均分子量は、 $8.8 \times 10^4$  であった。該高分子蛍光体 1 の構造については、 $^1\text{H-NMR}$  により、2, 2'-ビス(3, 7-ジメチルオクチルオキシ)-4, 4'-ビフェニレンビニレンと 2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-p-フェニレンビニレンとの共重合体に相当するスペクトルが得られた。高分子蛍光体 1 の繰り返し単位の構造式を下記に示す。

【化 13】



【化 14】



〈吸収スペクトル、蛍光スペクトルの測定〉

上記高分子蛍光体 1 と下記参考例 1～2 で製造された高分子蛍光体 2～3 は、クロロホルムに溶解させることができた。その 0.2% クロロホルム溶液を石英板上にスピンコートして重合体の薄膜を作成した。この薄膜の紫外可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルを、それぞれ自記分光光度計 UV 365（島津製作所製）、蛍光分光光度計 850（日立製作所製）を用いて測定した。吸収スペクトルから、吸収端波長を求めた。また、330 nm または 410 nm で励起した時の蛍光スペクトルから、蛍光ピーク波長を求めた。表 1 に示したとおり、実施例 1 の高分子蛍光体 1 は、参考例 1～2 の高分子蛍光体 2～3 のいずれとも異なる蛍光スペクトルを有していた。

また、高分子蛍光体 2、3 の吸収端波長をそれぞれ、 $\lambda_{p2}$ 、 $\lambda_{p3}$  とすると、

$$1239 / \lambda_{p2} \geq 1239 / \lambda_{p3} + 0.05$$

の関係を満たしていた。従って、高分子蛍光体 1 において、請求項 1 の (c) の関係が成り立つことが確認できた。

【0079】

## 参考例 1

## ＜高分子蛍光体 2 の合成＞

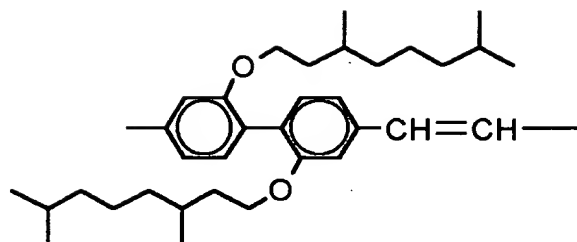
4, 4'-ビスクロロメチル-2, 2'-ビス(3, 7-ジメチルオクチルオキシ)-1, 1'-ビフェニレン 1.0 g を乾燥 1, 4-ジオキサン 200 g に溶解し、30 分間窒素でバブリングし脱気した後、反応溶液を 95℃ まで昇温した。この溶液に、t-ブロキシカリウム 0.55 g / 乾燥 1, 4-ジオキサン 15 g の溶液を 5 分で滴下した。さらにこの溶液を 97℃ に昇温した後、t-ブロキシカリウム 0.42 g / 乾燥 1, 4-ジオキサン 12 g の溶液を滴下した。そのまま 98℃ で 2 時間反応させた。反応後、50℃ に冷却し、酢酸 / 1, 4-ジオキサンの混合液を加えて中和した。室温に放冷後、この反応液を攪拌したイオン交換水中に注ぎこんだ。次に析出した沈殿をろ別し、メタノールで洗浄した。これを減圧乾燥して重合体を得た。

次に、これをテトラヒドロフランに溶解し、これをメタノール中にそそぎ込み、再沈精製した。この沈殿をエタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、高分子蛍光体 2 を 0.02 g 得た。

該高分子蛍光体 2 のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $3.3 \times 10^4$  であった。該高分子蛍光体 2 の構造については、 $^1\text{H-NMR}$  により、ポリ {2, 2'-ビス(3, 7-ジメチルオクチルオキシ)-4, 4'-ビフェニレンビニレン} に相当するスペクトルが得られた。

高分子蛍光体 2 の繰り返し単位の構造式を下記に示す。

【化 15】



【0080】

## 参考例 2

## ＜高分子蛍光体 3 の合成＞

2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-p-キシレンジクロリド 3.32 g を乾燥テトラヒドロフラン 300 g に溶解し、15 分間窒素でバブリングし脱気した後、t-ブロキシカリウム 6.72 g を乾燥テトラヒドロフラン 30 g に溶解させた溶液を、室温で滴下した。引き続いて室温で 7 時間反応させた。次に、この反応液を、氷酢酸 3.5 ml を含むメタノール中に注ぎこみ、生成した赤色の沈殿を、ろ過して回収した。

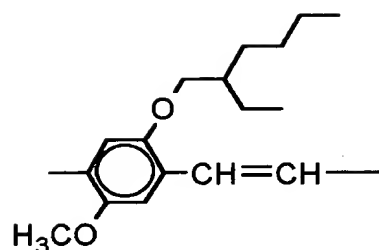
次に、この沈殿をエタノールで洗浄、続いて、エタノール／イオン交換水混合溶媒で繰り返し洗浄し、最後に、エタノールで洗浄した。これを減圧乾燥して、重合体 1.3 g を得た。次に、この重合体をトルエンに溶解した。この重合体溶液をメタノール中に注ぎこみ、再沈精製した。沈殿を回収した後、これを減圧乾燥して高分子蛍光体 3 を得た。

該高分子蛍光体 3 のポリスチレン換算の数平均分子量は、 $9.9 \times 10^4$  であった。該高分子蛍光体 3 の構造については、 $^1\text{H-NMR}$  により、ポリ{2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-p-フェニレンビニレン} に相当するスペクトルが得られた。

高分子蛍光体 3 の繰り返し単位の構造式を下記に示す。



【化 16】



【0081】

【表 1】

	高分子蛍光体	蛍光ピーク (nm)	励起波長 (nm)	吸収端波長 (nm)
実施例 1	高分子蛍光体 1	(460) * 548	330	425
参考例 1	高分子蛍光体 2	442	330	425
参考例 2	高分子蛍光体 3	588	410	590

\* : 約 460 nm 付近に肩が存在。

【0082】

## 実施例 2

## ＜高分子蛍光体 4 の合成＞

9, 9-ビス (3, 7-ジメチルオクチル) フルオレン-2, 7-ビスほう酸 0. 587 g と 2, 7-ジブromo-9, 9-ビス (3, 7-ジメチルオクチル) フルオレン 0. 592 g と 1, 4-ジブromo-2, 5-ビス (3, 7-ジメチルオクチルオキシ) ベンゼン 0. 01 g と (モル比 50 : 45 : 5)、炭酸ナトリウム 0. 23 g をアルゴン雰囲気下のフラスコに入れ、トルエン 2 ml エタノール 2. 5 ml、イオン交換水 1. 2 ml を加えた。アルゴンで 25 分間脱気したのち、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム 0. 08 g を加えて、さらに 5 分間脱気した。この反応溶液を 90℃ に昇温し、12 時間反応させた。室温に放冷後、反応溶液をメタノール/水にそそぎ込んだ。析出した沈殿をろ別

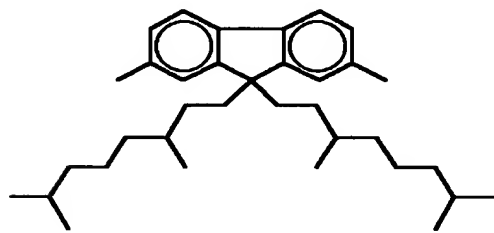
し、水、メタノールの順に洗浄した。

次にテトラヒドロフランに溶解し、これをメタノール中にそそぎ込み、再沈精製した。この沈殿を減圧乾燥して、高分子蛍光体 4 を 0.59 g 得た。

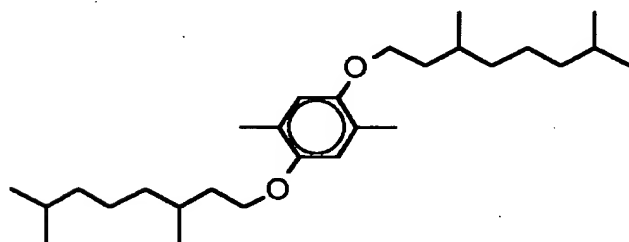
該高分子蛍光体 4 のポリスチレン換算の数平均分子量は  $1.6 \times 10^4$ 、重量平均分子量は  $4.2 \times 10^4$  であった。該高分子蛍光体 4 の構造については、 $^1\text{H}$ -NMR により、9,9-ビス(3,7-ジメチルオクチル)フルオレン-2,7-ジイルと 2,5-ビス(3,7-ジメチルオクチルオキシ)-1,4-フェニレンとの共重合体に相当するスペクトルが得られた。

高分子蛍光体 4 の繰り返し単位の構造式を下記に示す。

【化 17】



【化 18】



また、実施例 1 と同じ方法で、高分子蛍光体 4 の蛍光、吸収スペクトルを測定したところ、蛍光ピーク波長は 426 nm、吸収端波長は 430 nm であった。

【0083】

### 実施例 3

#### <素子の作成および評価>

スパッタ法により 150 nm の厚みで ITO 膜を付けたガラス基板に、高分子

蛍光体 4 の 1.0 wt % クロロホルム溶液を用いてスピンコートにより 120 nm の厚みで成膜した。さらに、これを減圧下 80℃ で 1 時間乾燥した後、陰極として、フッ化リチウムを約 0.4 nm 相当、次いでカルシウムを 40 nm、さらにアルミニウムを 70 nm 蒸着して、高分子 LED を作製した。蒸着のときの真空度は、すべて  $8 \times 10^{-6}$  Torr 以下であった。得られた素子に電圧を 10 V 印加することにより、青色の EL 発光が観測された。素子の発光スペクトルは、高分子蛍光体 4 の蛍光スペクトルと同じ位置にピークを有していた。

【0084】

#### 実施例 4

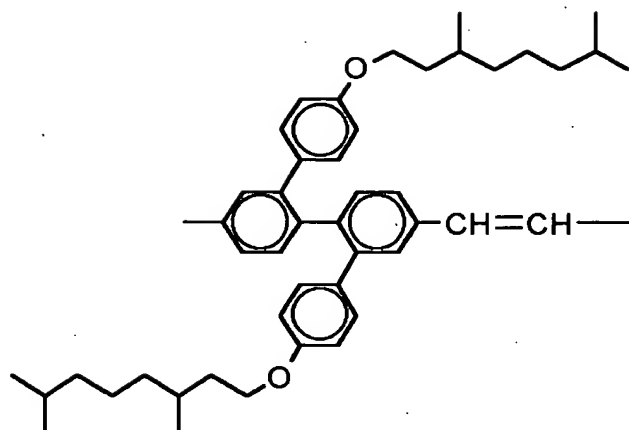
##### <高分子蛍光体 5 の合成>

2、2'-ビス {4-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)フェニル}-4,4'-ビスクロロメチルビフェニレンと 2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-p-キシレンジクロリドとを 98:2 のモル比で仕込み、t-ブトキシカリウムを用いて、脱ハロゲン化水素法により重合する。得られる重合物を高分子蛍光体 5 と呼ぶ。

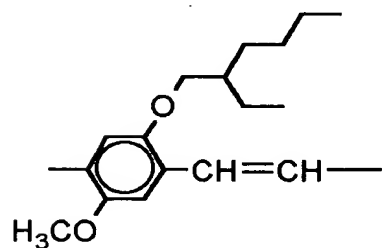
高分子蛍光体 5 は、2、2'-ビス {4-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)フェニル}-4,4'-ビフェニレンビニレンと 2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-p-フェニレンビニレンとが、ランダムに共重合したものである。

高分子蛍光体 5 の繰り返し単位の構造式を下記に示す。

【化 19】



【化 20】



【0085】

# 実施例 5

## <高分子蛍光体 6 の合成>

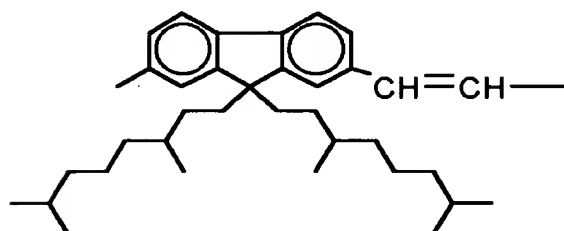
2, 7-ビス (ブロモメチル) -9, 9-ビス (3, 7-ジメチルオクチル) フルオレンとトリフェニルホスフィンとを反応させてホスホニウム塩を得る。該ホスホニウム塩、2, 7-ジホルミル-9, 9-ビス (3, 7-ジメチルオクチル) フルオレン、2, 5-ビス (3, 7-ジメチルオクチルオキシ) テレフタルアルデヒドを 1 : 0.96 : 0.04 のモル比で仕込み、Wittig 反応により重合する。得られる重合物を高分子蛍光体 6 と呼ぶ。

高分子蛍光体 6 は、9, 9-ビス (3, 7-ジメチルオクチル) フルオレンビニレンと 2, 5-ビス (3, 7-ジメチルオクチルオキシ) フェニレンビニレン

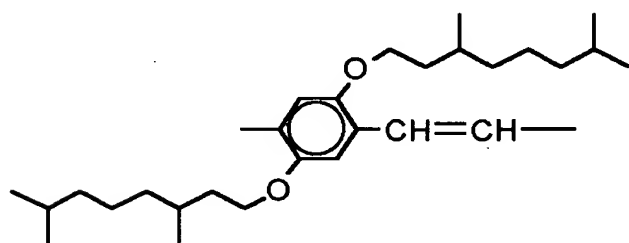
が、ランダムに共重合したものである。

高分子蛍光体 6 の繰り返し単位の構造式を下記に示す。

【化 2 1】



【化 2 2】



【0086】

## 実施例 6

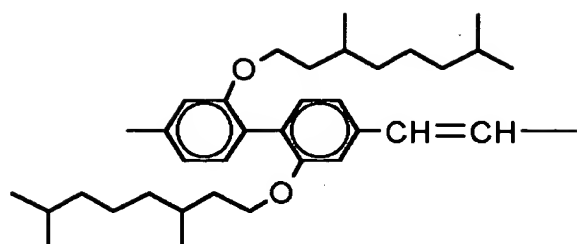
### <高分子蛍光体 7 の合成>

2, 2' -ビス (3, 7-ジメチルオクチルオキシ) -4, 4' -ビス (ブromoメチル) ビフェニレンとトリフェニルホスフィンとを反応させてホスホニウム塩を得る。該ホスホニウム塩、2, 2' -ビス (3, 7-ジメチルオクチルオキシ) -4, 4' -ジホルミルビフェニレン、2, 5-ビス (3, 7-ジメチルオクチルオキシ) テレフタルアルデヒドを 1 : 0.96 : 0.04 のモル比で仕込み、Wittig 反応により重合する。得られる重合物を高分子蛍光体 7 と呼ぶ。

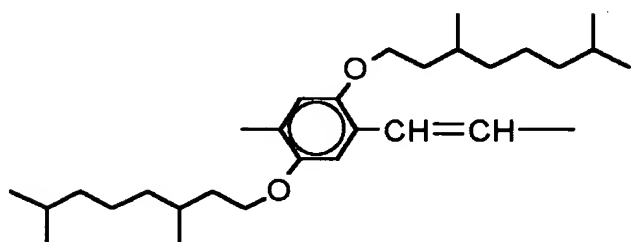
高分子蛍光体 7 は、2, 2' -ビス (3, 7-ジメチルオクチルオキシ) ビフェニレンビニレンと 2, 5-ビス (3, 7-ジメチルオクチルオキシ) フェニレンビニレンが、ランダムに共重合したものである。

高分子蛍光体 7 の繰り返し単位の構造式を下記に示す。

【化 2 3】



【化 2 4】



【0 0 8 7】

## 実施例 7

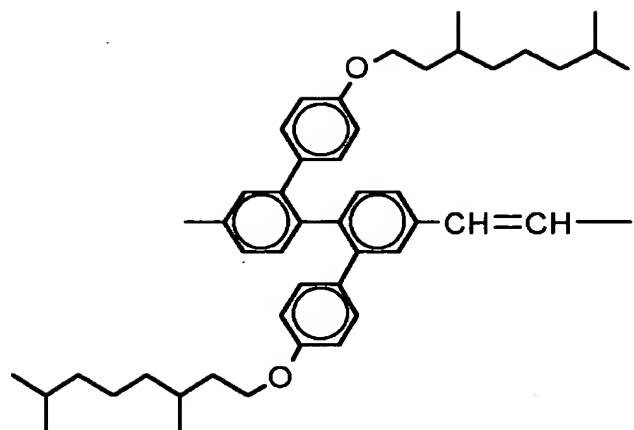
### <高分子蛍光体 8 の合成>

2, 2' -ビス {4 - (3, 7 -ジメチルオクチルオキシ) フェニル} -4, 4' -ビス (ブロモメチル) ビフェニレンとトリフェニルホスフィンとを反応させてホスホニウム塩を得る。該ホスホニウム塩、2, 2' -ビス {4 - (3, 7 -ジメチルオクチルオキシ) フェニル} -4, 4' -ジホルミルビフェニレン、2, 5 -ビス (3, 7 -ジメチルオクチルオキシ) テレフタルアルデヒドを 1 : 0.96 : 0.04 のモル比で仕込み、Wittig 反応により重合する。得られる重合物を高分子蛍光体 8 と呼ぶ。

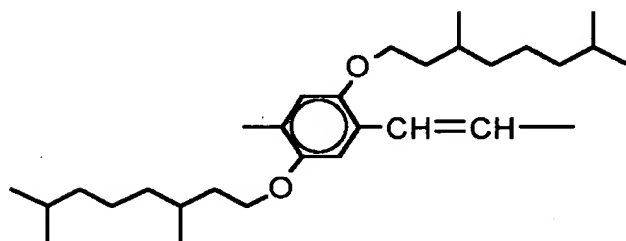
高分子蛍光体 8 は、2, 2' -ビス {4 - (3, 7 -ジメチルオクチルオキシ) フェニル} ビフェニレンビニレンと 2, 5 -ビス (3, 7 -ジメチルオクチルオキシ) フェニレンビニレンが、ランダムに共重合したものである。

高分子蛍光体 8 の繰り返し単位の構造式を下記に示す。

【化 2 5】



【化 2 6】



【0 0 8 8】

#### 実施例 8

##### <高分子蛍光体 9 の合成>

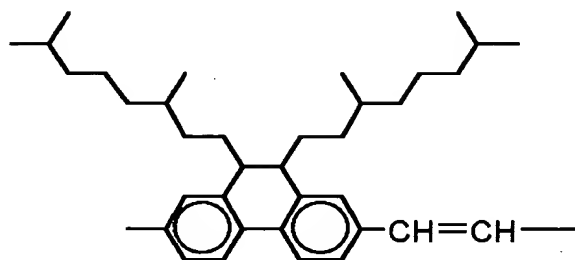
9, 10-ビス (3, 7-ジメチルオクチル) -2, 7-ビス (ブロモメチル) ジヒドロフェナントレンとトリフェニルホスフィンとを反応させてホスホニウム塩を得る。該ホスホニウム塩、9, 10-ビス (3, 7-ジメチルオクチル) -2, 7-ジホルミルジヒドロフェナントレン、2, 5-ビス (3, 7-ジメチルオクチルオキシ) テレフタルアルデヒドを 1 : 0.96 : 0.04 のモル比で仕込み、Wittig 反応により重合する。得られる重合物を高分子蛍光体 9 と呼ぶ。

高分子蛍光体 9 は、9, 10-ビス (3, 7-ジメチルオクチル) ジヒドロフェナントレニレンビニレンと 2, 5-ビス (3, 7-ジメチルオクチルオキシ)

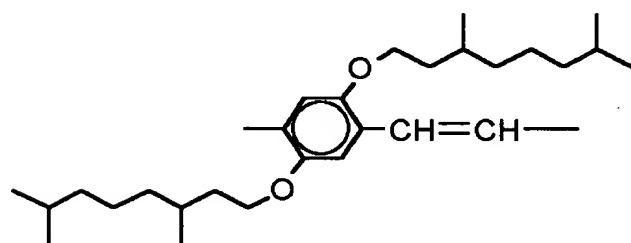
フェニレンビニレンが、ランダムに共重合したものである。

高分子蛍光体 9 の繰り返し単位の構造式を下記に示す。

【化 27】



【化 28】



【0089】

#### 実施例 9

##### <高分子蛍光体 10 の合成>

9, 10, 11, 12-テトラキス(3, 7-ジメチルオクチル)-2, 7-ビス(ブromoメチル)テトラヒドロピレンとトリフェニルホスフィンとを反応させてホスホニウム塩を得る。該ホスホニウム塩、9, 10, 11, 12-テトラキス(3, 7-ジメチルオクチル)-2, 7-ジホルミル-テトラヒドロピレン、2, 5-ビス(3, 7-ジメチルオクチルオキシ)テレフタルアルデヒドを1:0.96:0.04のモル比で仕込み、Wittig反応により重合する。得られる重合物を高分子蛍光体 10 と呼ぶ。

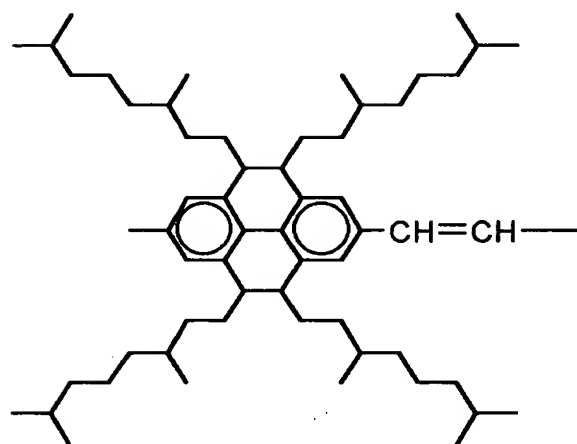
高分子蛍光体 10 は、9, 10, 11, 12-テトラキス(3, 7-ジメチル



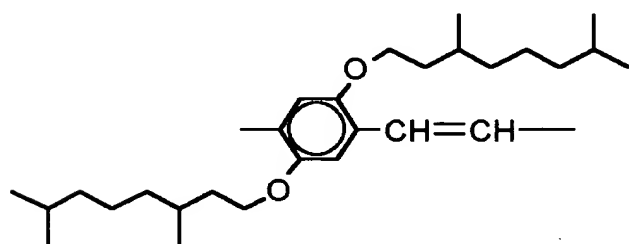
オクチル) テトラヒドロピレニレンビニレンと 2, 5-ビス (3, 7-ジメチルオクチルオキシ) フェニレンビニレンが、ランダムに共重合したものである。

高分子蛍光体 10 の繰り返し単位の構造式を下記に示す。

【化 29】



【化 30】



【0090】

#### 実施例 10

##### <高分子蛍光体 11 の合成>

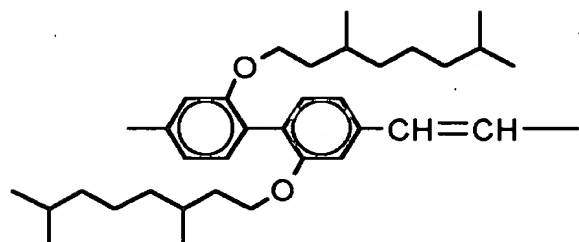
2, 2'-ビス (3, 7-ジメチルオクチルオキシ) ビフェニレン-4, 4'-ジビニル、2, 2'-ビス (3, 7-ジメチルオクチルオキシ) -4, 4'-ジブromoビフェニレン、2, 5-ビス (3, 7-ジメチルオクチルオキシ) -1, 4-ジブromoベンゼンを 1 : 0.96 : 0.04 のモル比で仕込み、H e c k 反応により重合する。得られる重合物を高分子蛍光体 11 と呼ぶ。

高分子蛍光体 11 は、2, 2'-ビス (3, 7-ジメチルオクチルオキシ) ビ

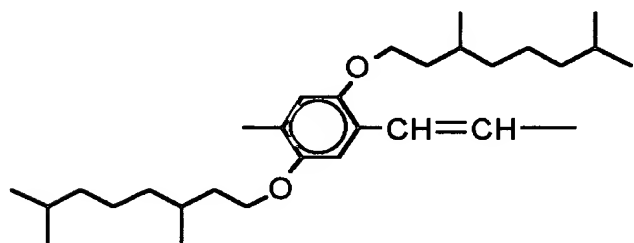
フェニレンビニレンと2,5-ビス(3,7-ジメチルオクチルオキシ)フェニレンビニレンが、ランダムに共重合したものである。

高分子蛍光体11の繰り返し単位の構造式を下記に示す。

【化31】



【化32】



【0091】

#### 実施例 11

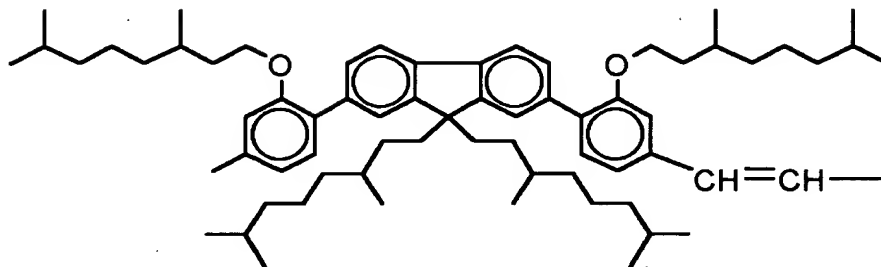
##### <高分子蛍光体12の合成>

4,4'-ジブromo-2,2'-ビス(3,7-ジメチルオクチルオキシ)スチルベン、1,4-ビス{4-ブromo-2-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)フェニルエテニル}-2,5-ビス(3,7-ジメチルオクチルオキシ)ベンゼン、9,9-ビス(3,7-ジメチルオクチル)フルオレン-2,7-ビスホウ酸プロピルエステルを0.96:0.04:1のモル比で仕込み、Suzukiカップリング反応により重合する。得られる重合物を高分子蛍光体13と呼ぶ。

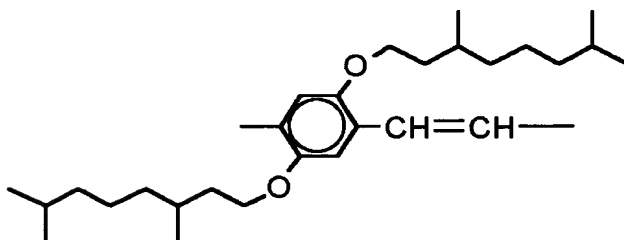
高分子蛍光体12は、3-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)フェニレン-9,9-ビス(3,7-ジメチルオクチル)フルオレン-2,7-ジイル-2-(3,7-ジメチルオクチルオキシ)と2,5-ビス(3,7-ジメチルオクチルオキシ)フェニレンが、ランダムに共重合したものである。

高分子蛍光体 1 2 の繰り返し単位の構造式を下記に示す。

【化 3 3】



【化 3 4】



【0 0 9 2】

【発明の効果】

本発明の高分子蛍光体は、強い蛍光を有しており、高分子LEDやレーザー用色素として好適に用いることができる。また、該高分子蛍光体を用いた高分子LEDは、低電圧、高効率で駆動できる高性能の高分子LEDである。したがって、該高分子LEDは、バックライトとしての曲面状や面状光源、セグメントタイプの表示素子、ドットマトリックスのフラットパネルディスプレイ等の装置に好ましく使用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】強い蛍光を有する高分子蛍光体と、該高分子蛍光体を用いて、低電圧、高効率で駆動できる高性能の高分子LEDを提供する。

【解決手段】〔1〕固体状態で蛍光を有し、ポリスチレン換算の数平均分子量が  $10^3 \sim 10^8$  である高分子蛍光体において、式（1）および式（3）で示される繰り返し単位を含み、（a）～（c）を満たす高分子蛍光体。

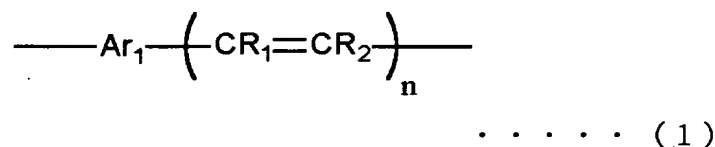
（a）式（1）および式（3）で示される繰り返し単位の合計が50モル%以上

（b）式（1）および式（3）の繰り返し単位の合計に対して、式（3）で示される繰り返し単位が0.1モル%以上9モル%以下

（c）式（1）で示される繰り返し単位のみからなるポリマーの吸収端波長を  $\lambda_1$  (nm)、式（3）で示される繰り返し単位のみからなるポリマーの吸収端波長を  $\lambda_2$  (nm) としたとき、

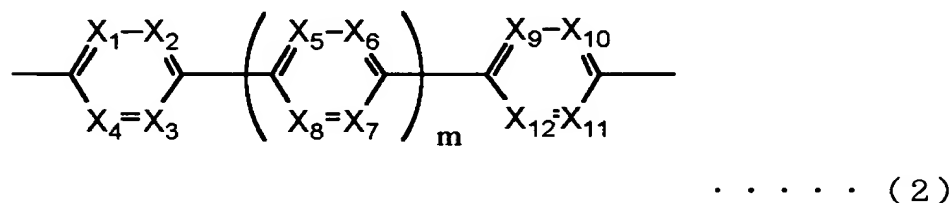
$$1239/\lambda_1 \geq 1239/\lambda_2 + 0.05$$

【化1】



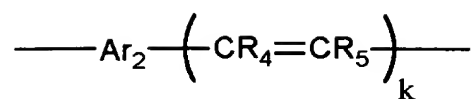
〔ここで、 $\text{Ar}_1$ は、式（2）で示される基。 $n$ は0または1。〕

【化2】



〔 $\text{X}_1 \sim \text{X}_{12}$ はC- $\text{R}_3$ またはNであり、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_{12}$ のうち少なくとも1つはC- $\text{R}_3$ 。 $\text{R}_3$ のうち少なくとも1つは水素原子以外の基。 $m$ は0～3の整数。〕

【化3】



..... (3)

〔ここで、Ar<sub>2</sub>は、主鎖部分に含まれる炭素原子数が6～60のアリーレン基など。 kは0または1。〕

〔2〕〔1〕の高分子蛍光体が、発光層中に含まれる高分子発光素子。

【選択図】        なし

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社